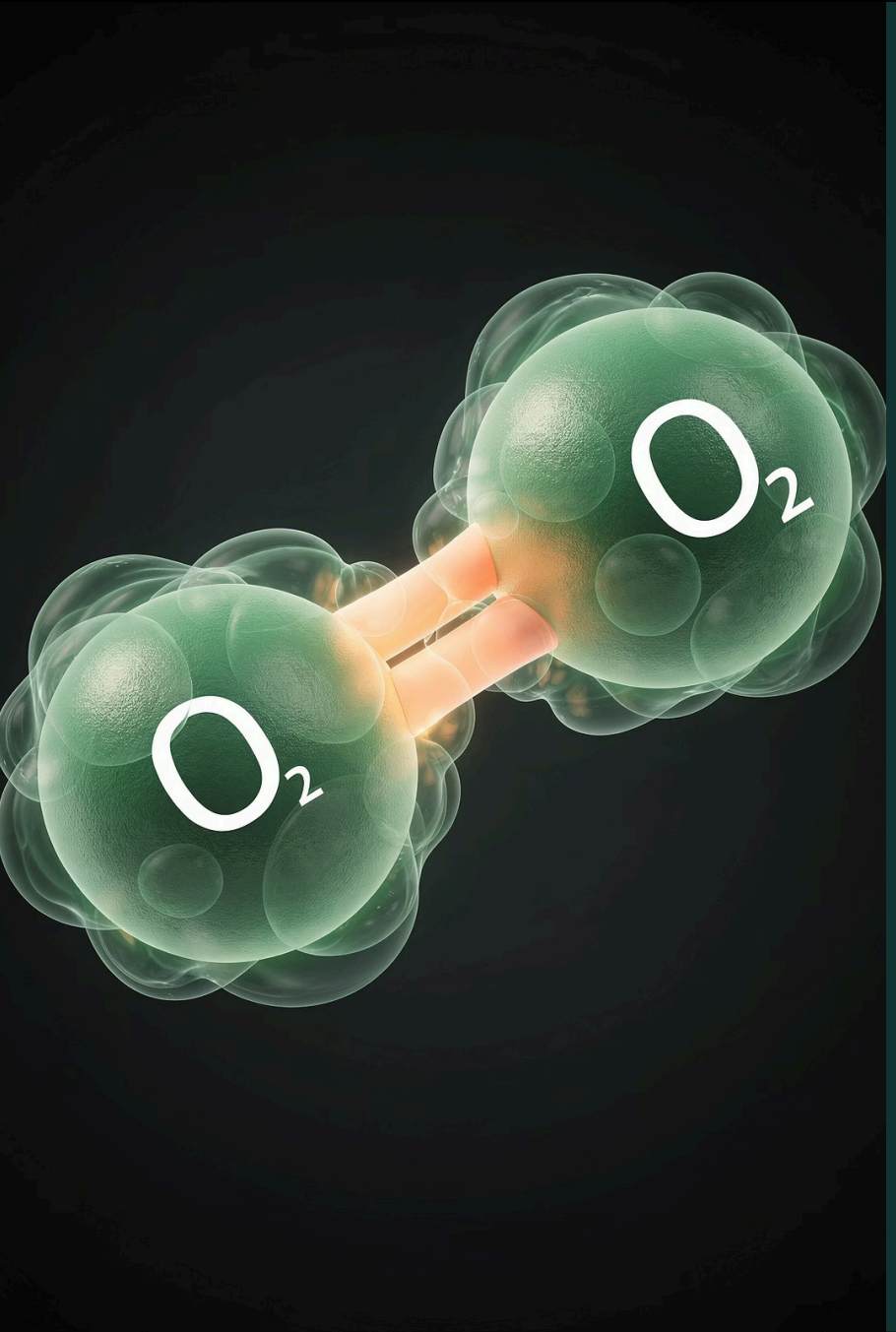


Eterler ve Williamson Eter Sentezi

Ders Sunumu

TERADİGMA

Eterlerin Yapısal Mimarisi

Eterler, **R–O–R'** genel formülüyle tanımlanır: merkezde bir oksijen, her iki yanında alkil veya aril grupları

Hidrojen Yer Değişimi

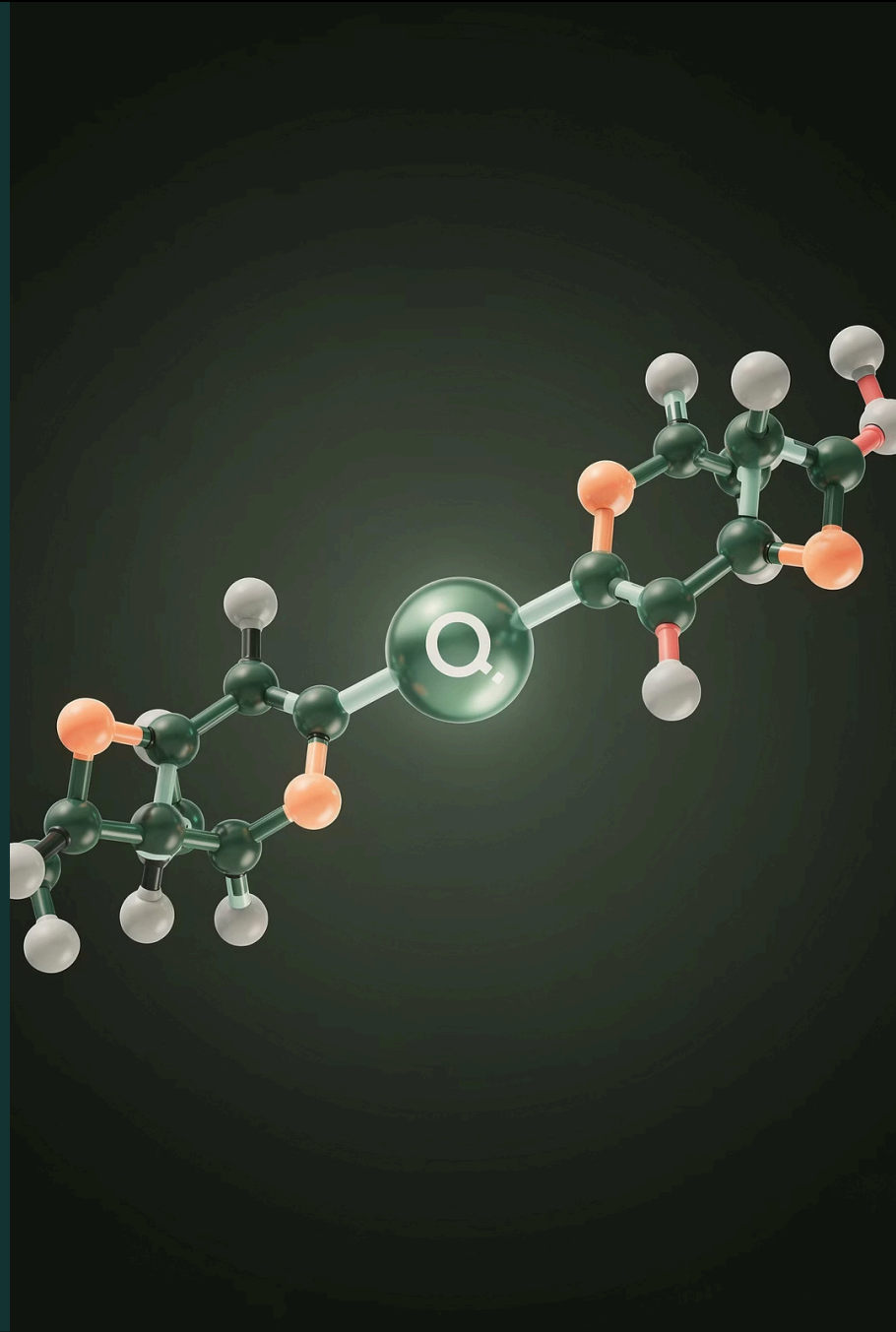
Su molekülündeki (H–O–H) hidrojenler karbon zinciriyle yer değiştirir

Hidrojen Bağı Yok

Bu değişim hidrojen bağı kurma yeteneğini ortadan kaldırır

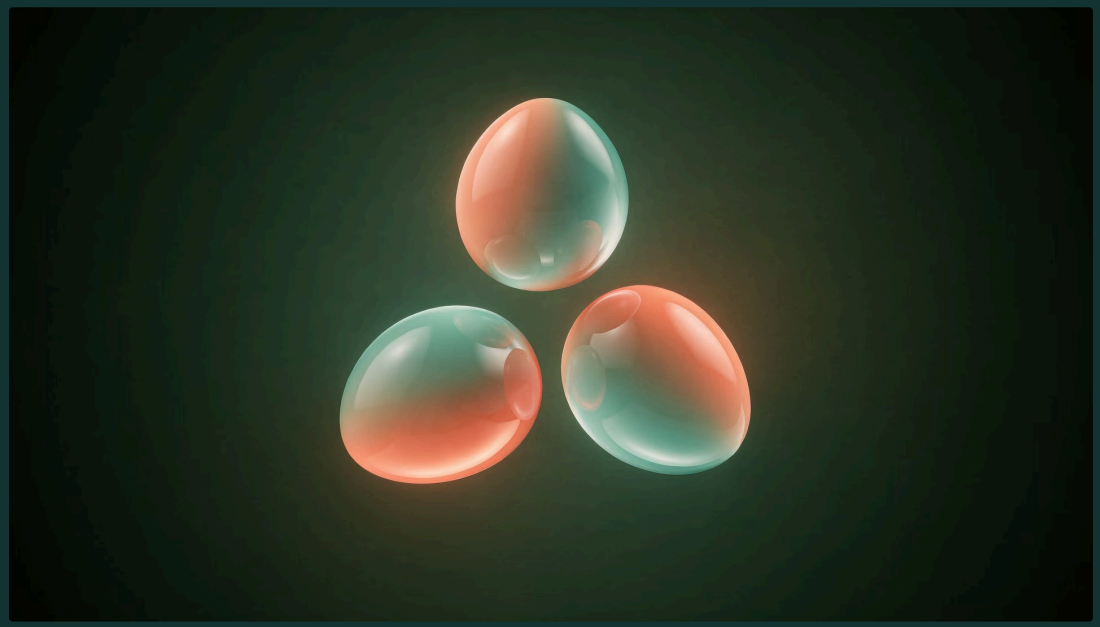
Apolar Çözünürlük

Eter molekülerine apolar çözücülerde çözünme ve düşük kaynama noktası kazandırılmıştır



Oksijen Atomunun sp^3 Hibritleşmesi

Eter oksijeni, bağ kurabilmek için elektronik yapısını yeniden düzenler: **sp^3 hibritleşmesi**



01

Orbital Birleşimi

Bir s + üç p orbitali birleşerek dört eşdeğer hibrit orbital oluşturur

02

Bağ Kurulumu

İkisi C–O sigma bağlarını kurar; ikisi ortaklanmamış elektron çifti olarak kalır

03

Tetrahedral Geometri

Bu dört elektron grubu birbirini iterek tetrahedral geometriyi ortaya çıkarır

Bağ Açısındaki Hassas Fark

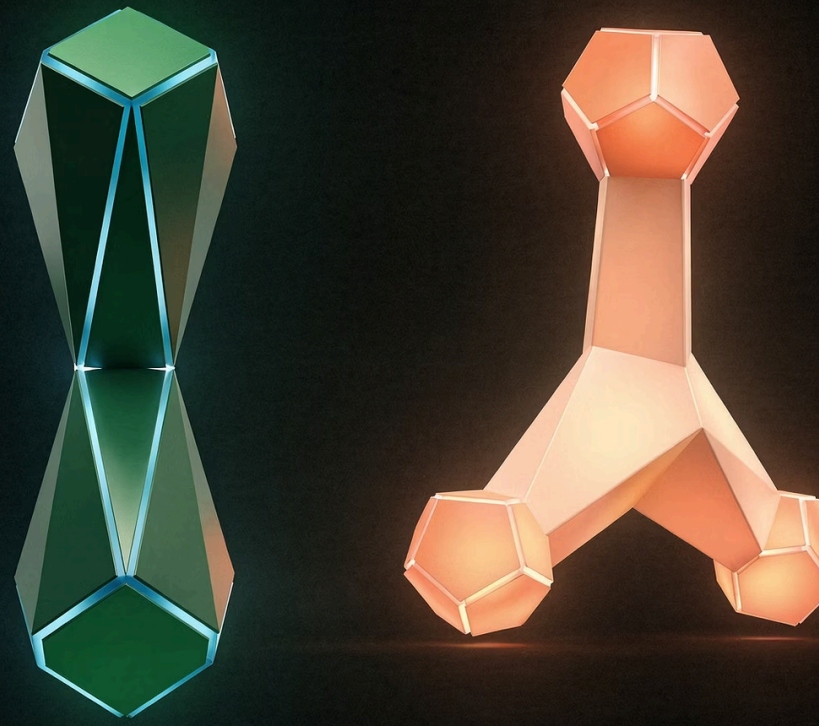
Aynı sp^3 oksijeni taşıyan su ve eter, farklı açılara sahip olacak şekilde ayarlanmıştır

Su (H–O–H)

Ortaklanmamış çiftlerin baskısıyla bağ açısı **104.5°'ye** daralır

Dimetil Eter (CH_3–O–CH_3)

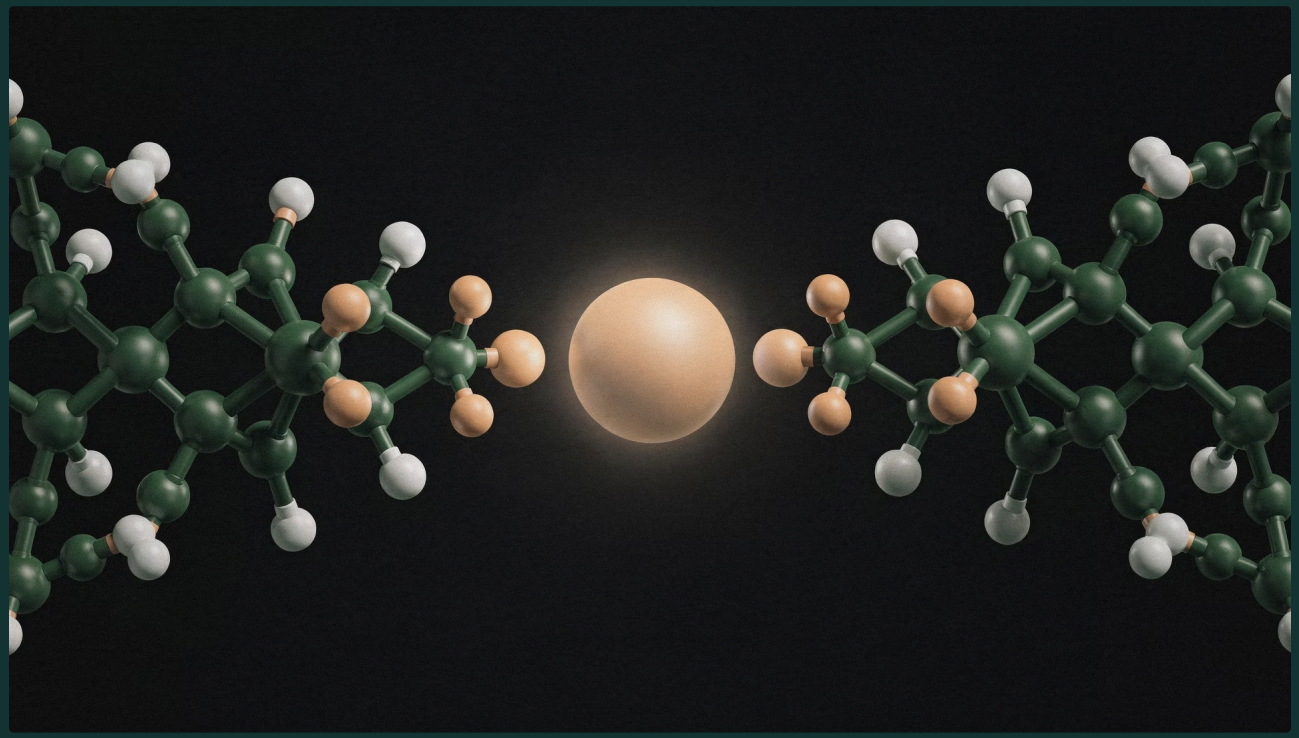
Metil gruplarının sterik itmesiyle bağ açısı **111.7°'ye** genişletilir. Bu fark, rastgele bir sapma değil; moleküler kararlılığın zorunlu kıldığı geometrik bir düzenlemedir.



> Elektron çiftlerinin sıkıştırma kuvveti ile metil gruplarının itme kuvveti arasındaki bu hassas denge, akılsız atomlarda nasıl var olabilir?

Yaygın İsimlendirme

Oksijen atomuna bağlı gruplar alfabetik sırayla söylenir, sonuna "eter" eklenir



Simetrik Eterler

İki grup aynıysa "di-" öneki kullanılır

Dietil eter — $CH_3CH_2–O–CH_2CH_3$

Asimetrik Eterler

Gruplar farklıysa alfabetik öncelik kuralı devreye girer

tert-Bütil metil eter (MTBE)

IUPAC Sistematiği

Yapı karmaşıklaştığında eter bağı, ana zincire bağlı bir **alkoksi** grubu olarak isimlendirilir

1

Ana Zincir Seçimi

Daha uzun karbon zinciri ana zincir seçilir; daha kısa zincir oksijenle birleşerek "alkoksi" grubunu oluşturur

2

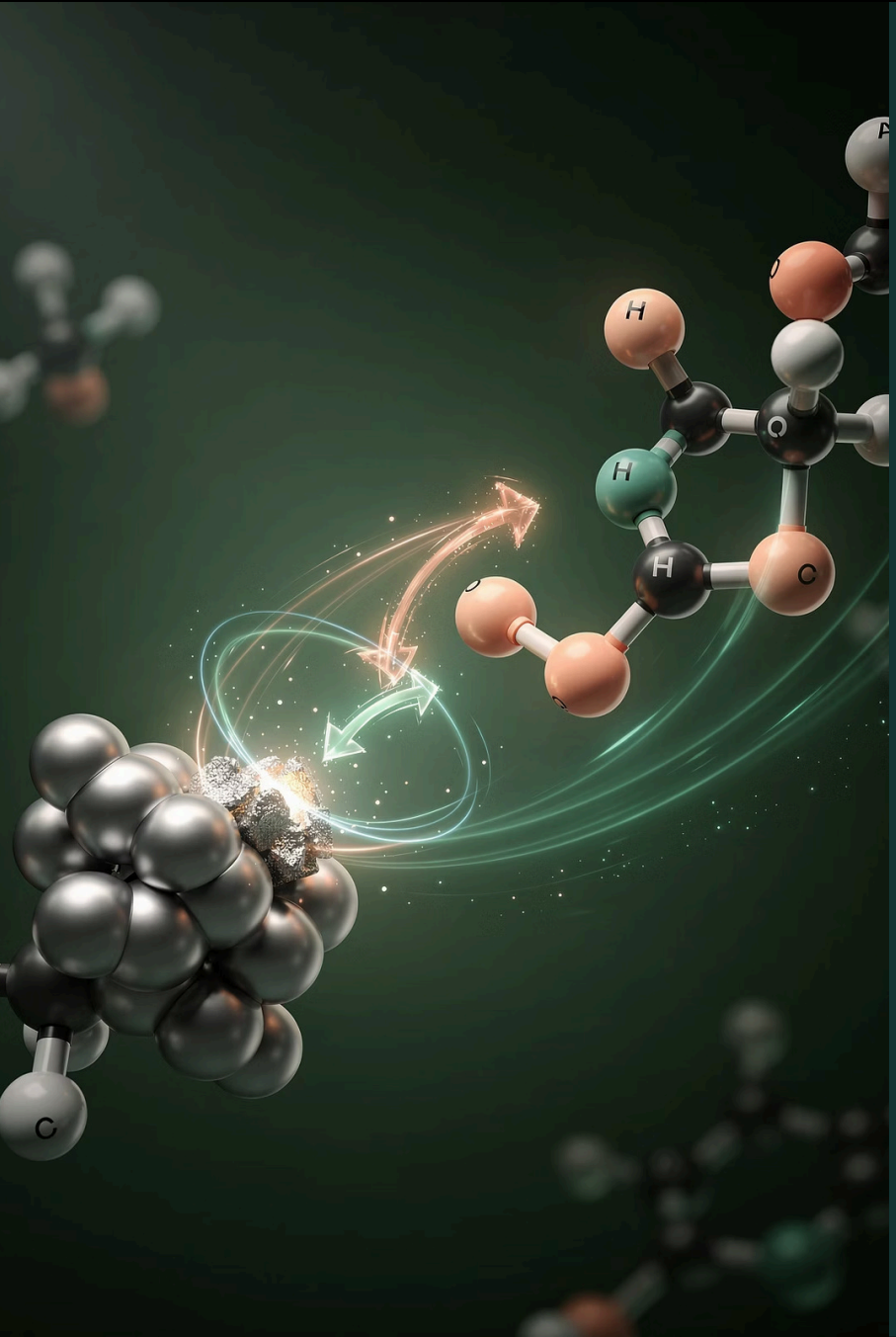
1-Metoksipropan

$CH_3–O–CH_2CH_2CH_3$ → metoksi grubu, propanın 1. karbonunda

3

Anisol

Benzen halkasına metoksi bağlanan yapı



Williamson Eter Sentezi: Nükleofilin Aktivasyonu

Alexander Williamson'ın 1850'de geliştirdiği bu yöntem, bir alkoksit iyonu ile bir alkil halojenürün birleştirilmesi esasına dayanır

Sentezin birinci adımı, alkol molekülünün reaktif forma dönüştürülmesidir:

01

Baz ile Tepkime

Alkol (R–OH), NaH veya metalik Na gibi güçlü bir bazla tepkimeye sokulur

02

Proton Koparılması

Proton (H^+) koparılır; oksijen üzerinde negatif yük yoğunlaşır

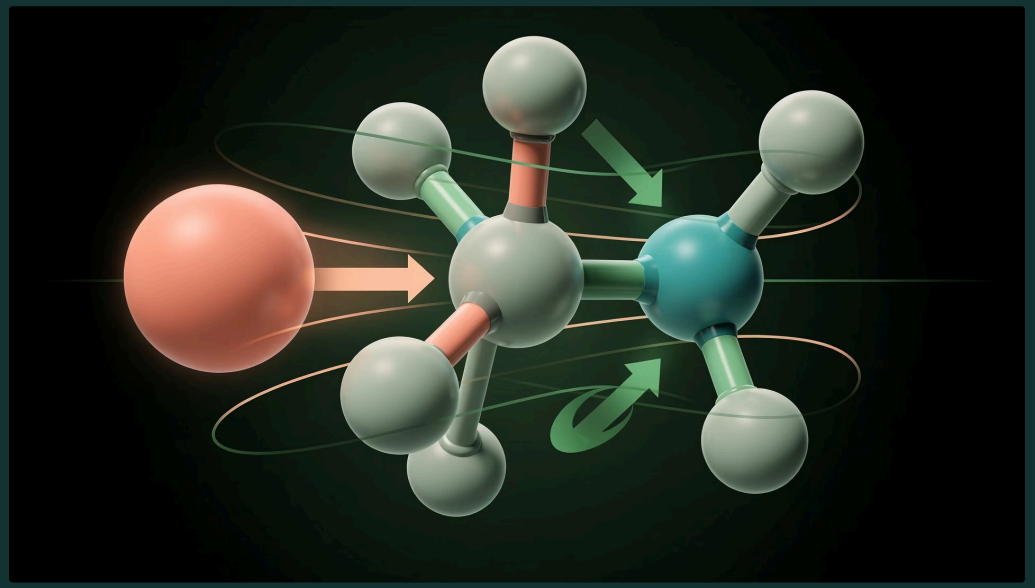
03

Alkoksit İyonu

Sonuçta güçlü bir nükleofil olan **alkoksit iyonu** ($R–O^-$) elde edilir

SN2 Mekanizması: Arka Kapı Saldırısı

Williamson sentezi **SN2** (Bimoleküler Nükleofilik Sübstitüsyon) mekanizmasıyla ilerler



180°'lik Yaklaşım

Alkoksit iyonu, hedef alkil halojenürdeki kısmi pozitif yüklü karbona **tam 180°'lik açıyla**, halojenin tam karşı yönünden yaklaşır

Geçiş Hali

Nükleofil karbona yaklaşırken halojen henüz ayrılmamıştır; karbon geçici olarak beş grupla etkileşimdedir

Walden İnversiyonu

Karbon geometrisi tersyüz olur — kiral bir karbon içeriyorsa R/S konfigürasyonu tamamen ters döner

Sterik Engel ve E2 Eliminasyonu

SN2 reaksiyonu kalabalık ortamlara karşı son derece hassastır

Sterik Engel

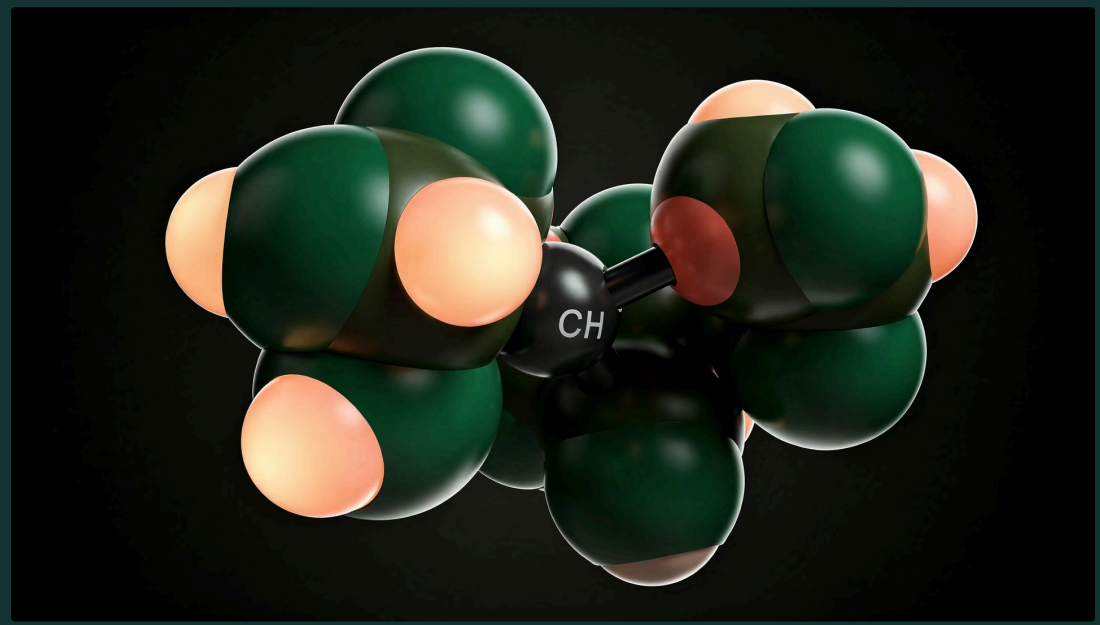
İkincil veya üçüncül alkil halojenürlerde hedef karbon büyük gruplarla çevrilmiştir; alkoksit iyonu "arka kapıdan" giremez

Zorunlu Yönelim

Fiziksel şartlar sistemi zorunlu olarak farklı bir sonuca yönlendirir

E2 Eliminasyonu

Alkoksit, karbona değil erişilebilir bir hidrojen atomuna yaklaşır → eter yerine **alken** oluşur



Mikrodalga ve Muz Kabuğu Külü

Devasthali ve ekibinin 2025'te yayınladığı çalışma, "çöp" olarak değerlendirilen bir maddenin katalizör olarak kullanılabildiğini ortaya koymuştur

Doğal Bileşim

Muz kabuğu külü yüksek oranda potasyum karbonat (K_2CO_3) ve silikat mineralleri içerir

Bazik Ortam

Bu doğal karışım, eter sentezi için gereken bazik ortamı sağlar; toksik endüstriyel kimyasallara gerek kalmaz

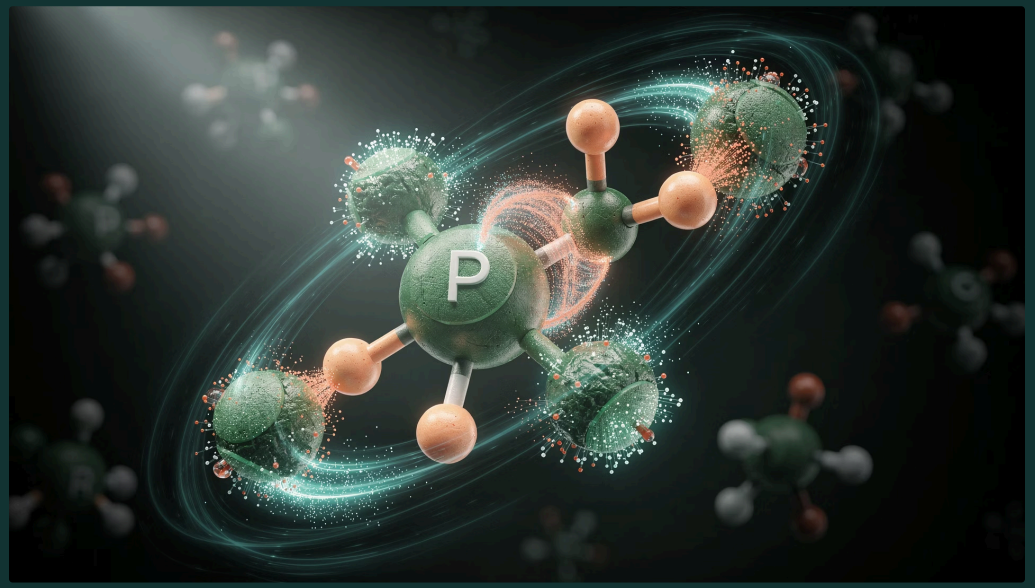
Geri Kazanım

Katalizör reaksiyon sonunda geri kazanılıp defalarca kullanılabilir

> "Atık" kavramı aslında insan algısındaki bir eksikliktir; doğru bilgiyle yaklaşıldığında en değersiz görünen madde dahi yüksek teknolojili bir sürece hizmet edebilir.

Hidrürsüz Eter Sentezi

Curran, Szydło ve Byrne'nin 2025'te *Chemical Science*'ta yayınladığı yöntem, geleneksel Williamson sentezinin sınırlarını aşmaktadır



01

Okzokarbonyum İyonu

Alkol ve aldehitler **okzokarbonyum iyonu** üzerinden birleştirilir; güçlü baz veya tehlikeli reaktiflere gerek yoktur

02

Fosfin Kurban Nükleofil

Fosfin molekülleri "kurban nükleofil" olarak kullanılarak ara ürünün kararlı kalması sağlanır

03

Döteryumlu Eterler

Reaksiyon mekanizmasının yapısı gereği **döteryumlu eterler**, pahalı döteryum kaynaklarına gerek kalmadan sentezlenebilir

Taç Eterler: Faz Transfer Katalizörleri

Taç eterler, birbirine karışmayan fazlardaki iyonları taşıyan **"moleküler feribotlar"** olarak görev görür

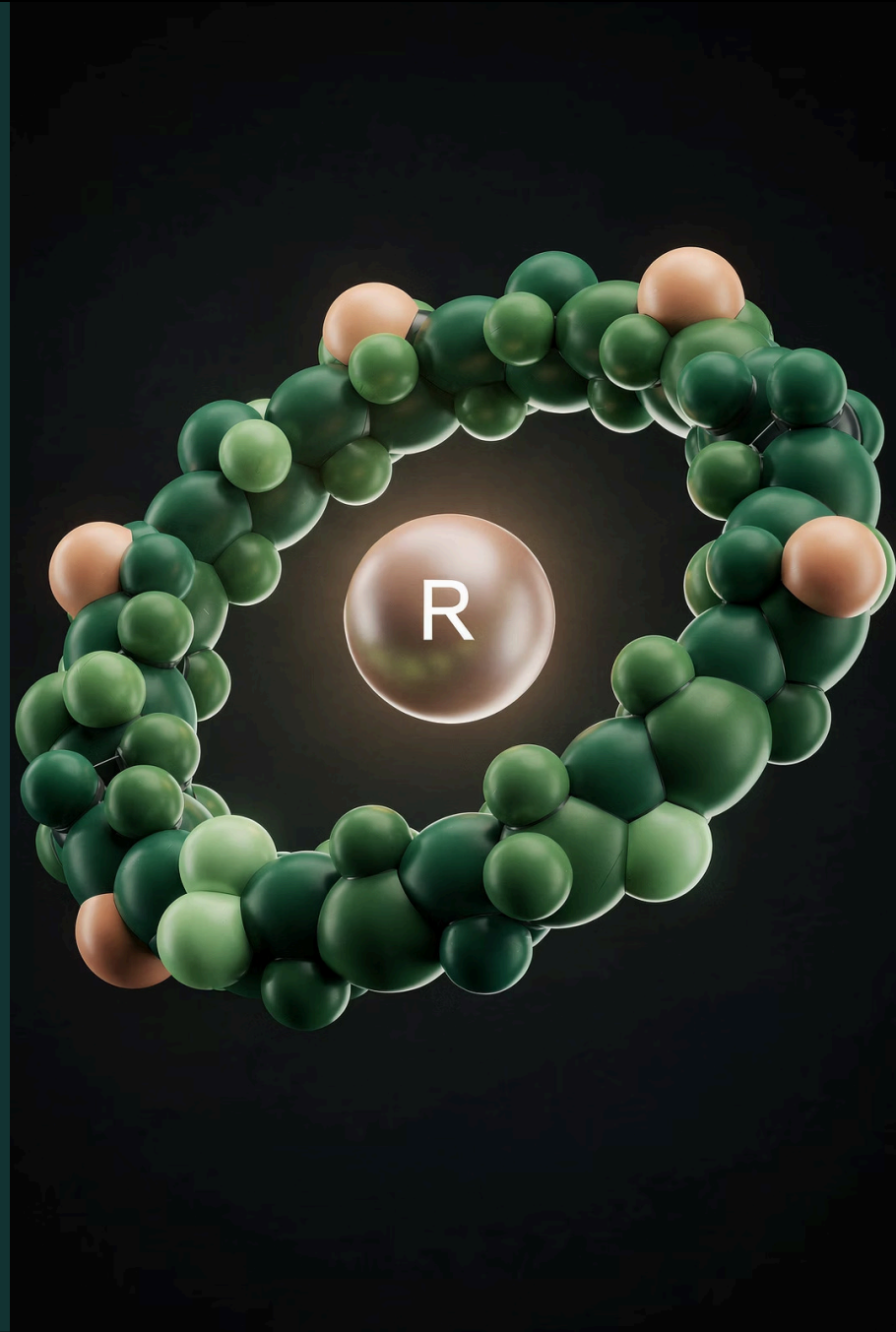
18-crown-6

Ortadaki boşluk çapı 2.6–3.2 Å; K+ iyonunun çapı yaklaşık 2.66 Å → mükemmel uyum, potasyumu organik faza taşır

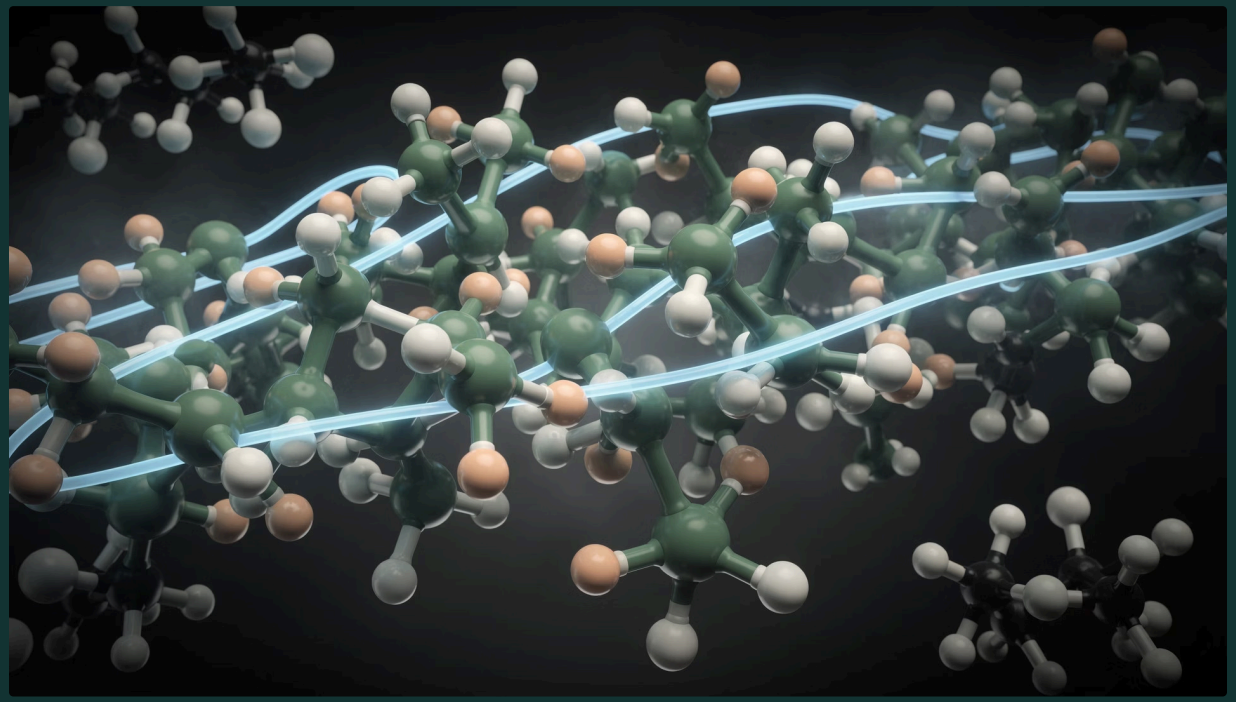
15-crown-5

Daha küçük halka yapısı; Na+ iyonunu tanır ve taşır

> Cansız bir halkalı eter molekülünün, periyodik cetveldeki onlarca element arasından yalnızca "uygun" olanı seçecek şekilde tasarlanmış olması — bu seçicilik tesadüfle açıklanabilir mi?



Kaynama Noktası: Eksik Tutucu



Alkoller, oksijene bağlı hidrojen sayesinde kendi aralarında güçlü hidrojen bağları kurar; bu bağlar kaynama noktasını yükseltir

Eterler oksijene bağlı hidrojen taşımadığından bu "tutucu" yoktur; yalnızca zayıf Dipol-Dipol ve London kuvvetleri etkindir

Aynı atomlara sahip bu iki bileşik arasında 100°C'yi aşan kaynama noktası farkı, yalnızca atomların dizilişindeki farklılıktan kaynaklanır

Etanol (alkol)	Dimetil eter
78.4°C'de kaynar	−24.0°C'de gaz halindedir

Çözünürlük: Su ile Programlanmış Etkileşim

Eterler kendi aralarında hidrojen bağı kuramamasına karşın, su molekülleriyle etkileşime girecek şekilde yapılandırılmıştır

Ortaklanmamış Elektron Çiftleri

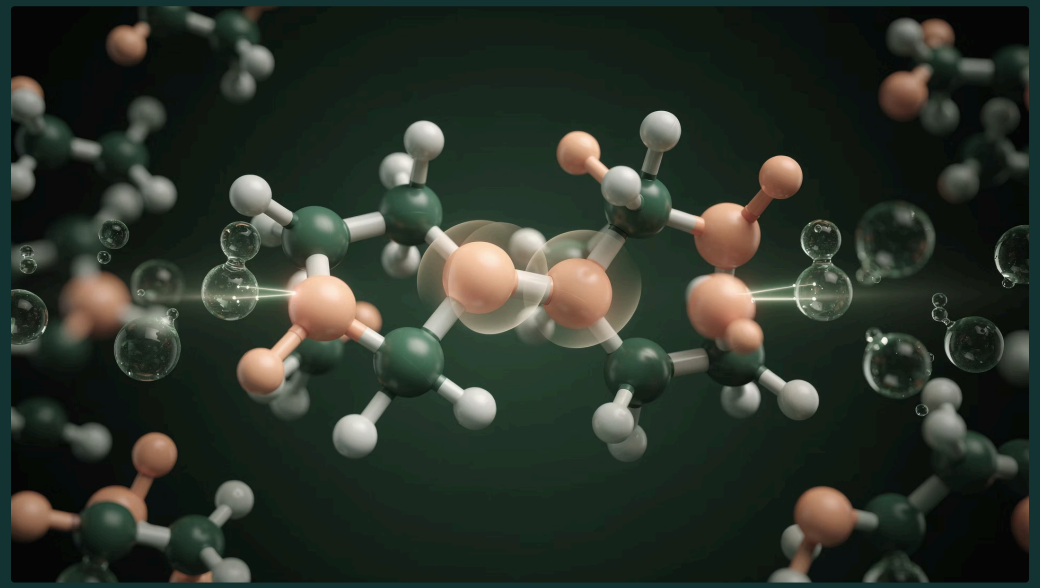
Eter oksijeni üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri, su hidrojenlerini çekerek zayıf bir bağ kurar

Dietil Eter Çözünürlüğü

Dietil eterin sudaki çözünürlüğü 6.9 g/100 mL'ye ulaşır; benzer yapıdaki alkollerin çözünürlüğüne yakındır

Biyolojik ve Laboratuvar Önemi

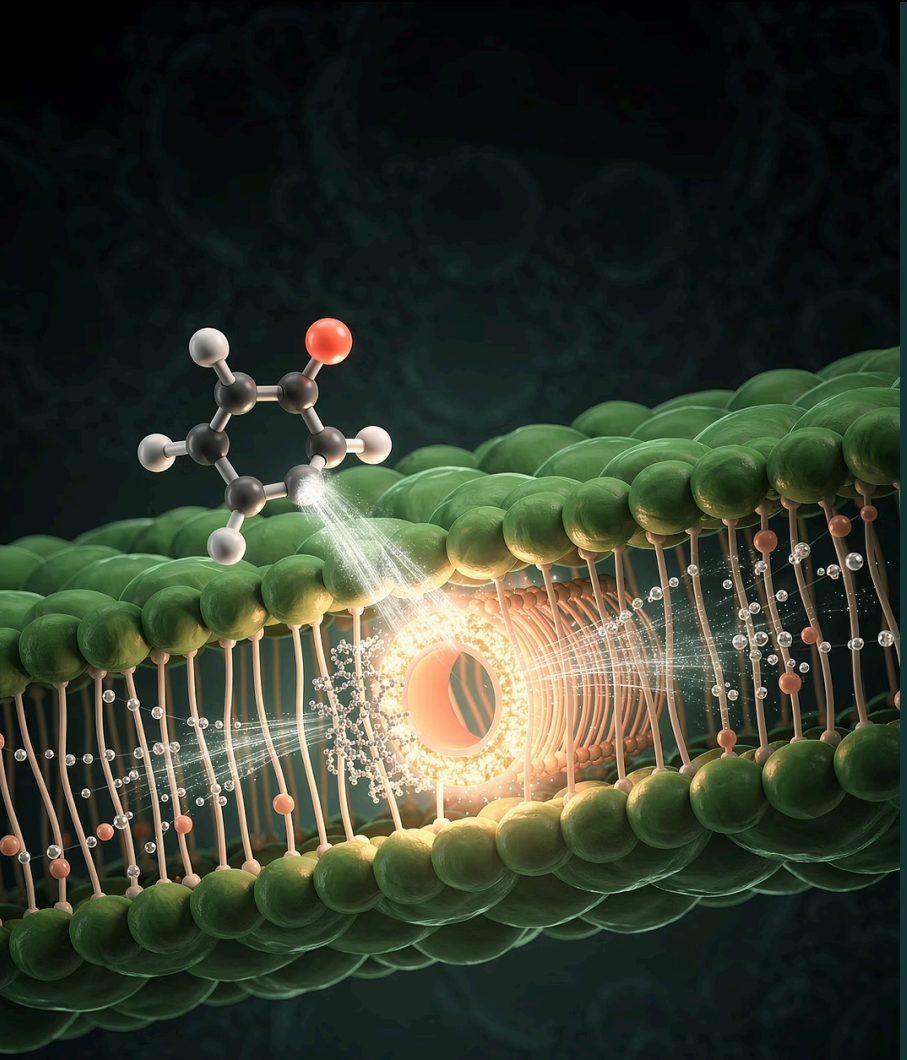
Bu özellik, biyolojik sistemlerde ve laboratuvar ekstraksiyonlarında eterlerin suyla belirli oranda karışabilmesine imkan tanır



Fiziksel Özellikler Karşılaştırması

Molekül ağırlıkları birbirine yakın dört bileşik sınıfının davranışları, bağ türünün belirleyici rolünü göstermektedir

Bileşik	Sınıf	Mol Ağırlığı	Kaynama Noktası	Çözünürlük	Baskın Kuvvet
Pentan	Alkan	72 g/mol	36.1°C	Eser miktarda	London kuvvetleri
Dietil eter	Eter	74 g/mol	34.6°C	6.9 g/100 mL	Dipol-Dipol
1-Bütanol	Alkol	74 g/mol	117.7°C	7.7 g/100 mL	Hidrojen bağı
1-Kloropropan	Alkil halojenür	78.5 g/mol	46.6°C	Çok az	Dipol-Dipol



Anestezi: Atomların Tertibindeki Anlam

Dietil eter ($C_2H_5–O–C_2H_5$), karbon, hidrojen ve oksijenin belirli bir düzende birleştirilmesiyle sinir sistemini geçici olarak durduran bir maddeye dönüştürülmüştür

01

Lipid Yapısının Değişimi

Eter molekülleri, hücre zarındaki lipid yapılarını değiştirerek fosfolipaz D2 (PLD2) enzimini serbest bırakır

02

TREK-1 Kanalları

Bu enzim, **TREK-1** potasyum kanallarını açar; hücre hiperpolarize olur ve "susturulur"

03

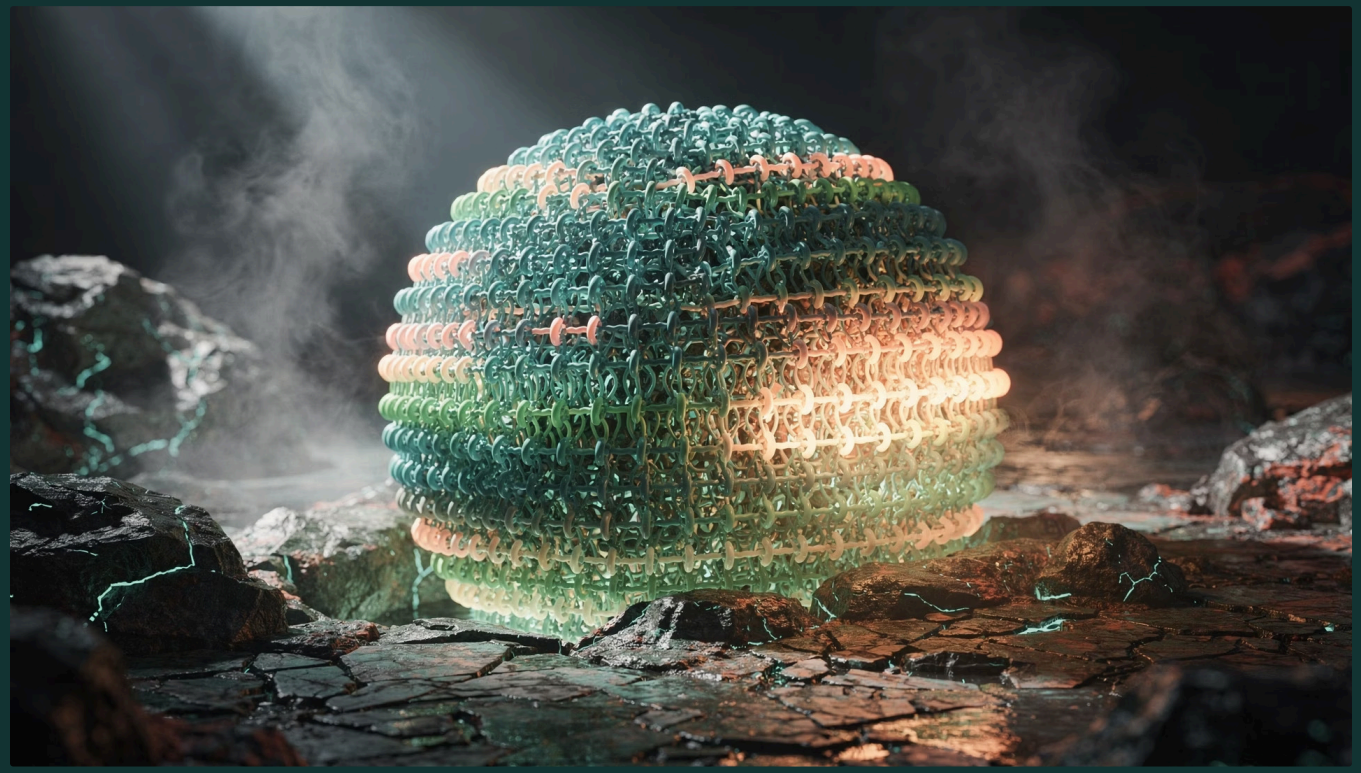
Tertipten Doğan Özellik

Oksijen atomunun ne kendinde anestezi özelliği vardır, ne de karbonun — özellik, atomların **tertip edilmesinden** doğan ve maddeye sonradan yüklenmiş bir özelliktir

> Şuursuz bir molekülün, insan beynindeki bilinç mekanizmasına tam uyacak şekilde tasarlanmış olması, "nasıl" sorusunun ötesinde "kim" sorusunu gündeme getirir.

Arkeaların Eter Zırhı

Kaynayan volkanik asit havuzlarında ve yüksek basınçlı okyanus tabanlarında yaşayan **Arkealar**, hücre zarlarında ester bağı yerine eter bağı kullanacak şekilde yapılandırılmıştır



> Canlının yaşayacağı ortamın ısısını, asitliğini ve basıncını bilerek hücresine en uygun moleküler yapıyı yerleştiren bir ilim ve irade olmadan bu uyum nasıl açıklanabilir?

Ester Bağlarının Zayıflığı

Ester bağları yüksek sıcaklıkta ve asidik ortamda hidrolizle kolayca kopar

Eter Bağlarının Kararlılığı

Eter bağları (R–O–R') kimyasal saldırılara, ısıya ve aside karşı son derece kararlıdır

Tetraeter Lipid Yapısı

Arkealardaki tek katmanlı **tetraeter lipid yapısı** zarı adeta perçinler; ortam ne denli zorlu olursa olsun bütünlük korunur

Sentez: Düzenin İzleri

Bu derste incelenen her mekanizma, aynı gerçeğe farklı pencerelerden işaret etmektedir

Geometrinin Zorunlu Nizamı

111.7° bağ açısı ve **180°'lik SN2 saldırısı:** Geometrinin tesadüfe değil, zorunlu bir nizama dayandığının göstergesi

Anahtar-Kilit Uyumu

Taç eterlerin seçiciliği ve arkeaların eter zırhı: Anahtar-kilit uyumunun hem kimyasal hem biyolojik düzeyde örülmüş olması

Maddenin Potansiyeli

Muz külünden anesteziye: Maddenin potansiyelinin, onu bilen bir ilim tarafından her düzeyde yerleştirildiğinin yansıması

> Williamson sentezinde bir araya gelen atomlar, kendilerine çizilen sınırlar içinde hareket eden itaatkâr parçacıklardır; onları insanlığın hizmetine sunacak şekilde tanzim eden ise, atomdan galaksilere kadar her şeyi kuşatan sonsuz bir ilim ve kudrettir.